

Ueda, et al.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-128223

(43)公開日 平成6年(1994)5月10日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

C 0 7 D 207/448

8314-4C

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-281325

(22)出願日 平成4年(1992)10月20日

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 植田 裕子

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒姫路研究所内

(72)発明者 岸野 和夫

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒姫路研究所内

(72)発明者 喜多 裕一

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒姫路研究所内

(54)【発明の名称】 N-アルキルマレイミド化合物の着色防止方法およびその輸送ないし貯蔵方法

(57)【要約】

【目的】 N-アルキルマレイミド化合物の輸送ないし貯蔵時の着色を防止する。

【構成】 N-アルキルマレイミド化合物の水含量を

0.5重量%以下にする。

【効果】 N-アルキルマレイミド化合物の着色を防止して、長期にわたり安全かつ簡単に輸送ないし貯蔵をすることができる。

(2)

特開平6-128223

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 N-アルキルマレイミド化合物の水含量を0.5重量%以下にすることを特徴とするN-アルキルマレイミド化合物の着色防止方法。

【請求項2】 N-アルキルマレイミド化合物を加熱溶解して輸送ないし貯蔵する際に、該化合物の水含量を0.5重量%以下にして着色を防止することを特徴とするN-アルキルマレイミド化合物の輸送ないし貯蔵方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】本発明はN-アルキルマレイミド化合物の着色防止方法およびN-アルキルマレイミド化合物を加熱溶解し、着色を生じることなく、安全かつ簡単に輸送ないし貯蔵する方法に関する。N-アルキルマレイミド化合物は光学材料として用いられているポリメタクリル酸メチル、ポリスチレンなどの透明性熱可塑性樹脂の耐熱性を向上させるための共重合用単量体などとして有用である。

【従来の技術】マレイミド化合物は一般に固体または加熱溶解状態（液体）で取り扱われる。例えば、固体状のマレイミド化合物は常温においてタブレット、フレーク、粉体などの形態で取り扱われ、その貯蔵時の荷姿もフレコンバック入り、ドラム缶入り、ガロン缶入り、紙袋入り、タンクコンテナ入りなどさまざまである。また、加熱溶解状態のマレイミド化合物は貯蔵タンクなどに入れて貯蔵される。マレイミド化合物は人体に対して刺激性があり、特にその微粉末を吸入すると鼻腔、咽喉を刺激して咳、くしゃみを引き起こし、また皮膚に付着したまま放置すると炎症を起こすなど好ましくない性質を有している。このため、微粉末状のマレイミド化合物を取り扱う場合には、できる限り皮膚への接触を避けるように厳重な注意を払う必要がある。このように常温で固体のマレイミド化合物の輸送（または移送）方法には数々の困難な問題がある。同様のことは、その貯蔵方法についてもいえる。特に、マレイミド化合物のなかでもN-アルキルマレイミド化合物は、その融点が常温付近にあるため、僅かな温度変化により固体から液体、あるいは液体から固体へと相変化してしまうことから、その取り扱いには非常に困難である。マレイミド化合物の上記問題点を解決するため、特開平4-26673号公報には、マレイミド化合物を融点以上に加熱して熔融品すなわち液状品として輸送ないし貯蔵する方法が開示されている。この方法は、人体に悪影響を与えるマレイミド化合物の微粉末の発生もないことから、固体品として扱う方法に比較して優れた方法といえる。しかし、上記方法によっても、熔融状態のN-アルキルマレイミド化合物は輸送ないし貯蔵中に徐々に着色し、極端な場合には全く透明性を失ってしまうという問題がある。N-アルキルマレイミド化合物の着色はその使用に際し大きな問題となる。その理由は、N-アルキルマレイミド化合物は

2

光学材料に用いられているポリメタクリル酸メチル、ポリスチレンなどの透明性熱可塑性樹脂の耐熱性を改良する目的で共重合用単量体として用いられるため、N-アルキルマレイミド化合物が着色していると、これを用いて得られる透明性熱可塑性樹脂も着色し、その商品価値が大幅に低下してしまうからである。かくして、N-アルキルマレイミド化合物は高い透明性と着色が全くないことが要求される。なお、これら透明性熱可塑性樹脂は通常溶液重合または注型重合法により製造されるが、これら重合反応中でも、一度着色したN-アルキルマレイミド化合物の色は軽減されることはなく、最終製品の色にも影響してしまう。このように、高度の透明性が要求される、耐熱性の熱可塑性樹脂の着色を防止するためには、N-アルキルマレイミド化合物の着色を根本的に防止する必要がある。

【発明が解決しようとする課題】本発明の一つの目的は、N-アルキルマレイミド化合物の着色を効果的に防止する方法を提供することである。本発明の他の目的は、溶剤に溶解することなく、融点以上に加熱した熔融状態、すなわち微粉末が発生する心配のない安全な液状品としてN-アルキルマレイミド化合物を輸送ないし貯蔵する際のN-アルキルマレイミド化合物の着色を効果的に防止した、N-アルキルマレイミド化合物の輸送ないし貯蔵方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】本発明者らは、N-アルキルマレイミド化合物の着色について鋭意研究した結果、N-アルキルマレイミド化合物の着色の原因はN-アルキルマレイミド化合物自体の経時変化によるものではなく、N-アルキルマレイミド化合物中の水分によるものであること、すなわちN-アルキルマレイミド化合物は一般に無水マレイン酸と第一アミン類とを反応させてN-アルキルマレインアミド酸類とし、これを加熱脱水によりイミド化した後、水洗によって精製するため製品N-アルキルマレイミド化合物への水の混入は不可避であり、この水がN-アルキルマレイミド化合物の輸送ないし貯蔵中にその加水分解を徐々に引き起こし、この加水分解によって生成した着色物質がN-アルキルマレイミド化合物の着色の原因となること、またその水含量を特定範囲内に調整することにより上記目的が達成できることを知り、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、第一の発明は、N-アルキルマレイミド化合物中の水含量を0.5重量%以下にすることを特徴とするN-アルキルマレイミド化合物の着色防止方法である。第二の発明は、N-アルキルマレイミド化合物を加熱溶解して輸送ないし貯蔵する際に、該化合物の水含量を0.5重量%以下にして着色を防止することを特徴とするN-アルキルマレイミド化合物の輸送ないし貯蔵方法である。以下、本発明を詳細に説明する。本発明におけるN-アルキルマレイミド化合物のアルキル基は炭素数1〜20程度のものであり、直鎖状でも、ある

(3)

特開平6-128223

3

いは分岐状でもよい。具体例としては、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-n-ブチルマレイミド、N-sec-ブチルマレイミド、N-tert-ブチルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド、N-オクチルマレイミド、N-ドデシルマレイミド、N-ステアarylマレイミドなどを挙げることができる。本発明は上記N-アルキルマレイミド化合物の水含量を0.5重量%以下に調整し、維持することを特徴とするものであり、これによりN-アルキルマレイミド化合物の着色を効果的に防止することができる。N-アルキルマレイミド化合物は、通常、無水マレイン酸と第一アミン類とを反応させてマレインアミド酸類とし、このマレインアミド酸類を脱水反応によりイミド化して製造される。マレインアミド酸類を脱水反応によりイミド化する方法としては、例えば(1)トルエン、キシレン、クロロベンゼンなどの非極性溶媒、あるいはこの非極性溶剤とジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、スルホランなどの極性溶剤との混合物を希釈剤として用い、酸触媒の存在下に加熱脱水する方法、(2)希釈剤を用いることなく酸触媒の存在下に直接加熱脱水する方法、(3)無水酢酸のような脱水剤を用いて脱水する方法、(4)有機溶剤を用い、酸触媒と安定剤の存在下に加熱脱水する方法などが知られている。上記脱水反応により得られた粗製N-アルキルマレイミド化合物は続いて精製工程に供され、ここで水洗処理および必要に応じて溶剤分離処理を行う。まず、反応液からN-アルキルマレイミド化合物を結晶として析出させ、この結晶を分離した後水洗処理して結晶中の不純物を除去するか、あるいは反応液をそのまま水洗処理して反応液中の無水マレイン酸、第一アミン類、フマル酸、N-アルキルマレインアミド酸類およびその他の水可溶性の不純物を除去する。反応液をそのまま水洗処理する場合 30 には、引き続き、N-アルキルマレイミド化合物を含有した反応液(有機溶剤中)を精製処理して有機溶剤を分離、除去し(以下、「溶剤分離処理」または「溶剤分離工程」という場合もある)、製品N-アルキルマレイミド化合物を得る。しかし、例えば反応液をそのまま水洗処理した後、溶剤分離処理する場合、水が有機溶剤に溶解するため、その処理条件によっては製品N-アルキルマレイミド化合物の水含量が大きく変化する。例えば、蒸留法により分離する場合、単蒸留によっては製品N-アルキルマレイミド化合物への水の混入は不可避である。また、N-アルキルマレイミド化合物は非常に吸湿性が高いため保存中に水を吸収してしまう場合もある。かくして、製品N-アルキルマレイミド化合物中には不純物として水が含有されることになる。なお、本発明のN-アルキルマレイミド化合物は上記方法によって製造されたものに限定されるものではなく、いずれの方法によって得られたN-アルキルマレイミド化合物も本発明 50

4

の対象となり得るものである。本発明において、N-アルキルマレイミド化合物の水含量を0.5重量%以下にするには各種方法によって行うことができるが、以下に代表的な方法を説明する。前記無水マレイン酸と第一アミン類とを出発原料とする公知の方法によって得られた、N-アルキルマレイミド化合物を含有した反応液をそのまま水洗処理して反応液中の無水マレイン酸、第一アミン類、フマル酸、N-アルキルマレインアミド酸類およびその他の水可溶性の不純物を除去する。この水洗処理においては、粗製N-アルキルマレイミド化合物は有機溶剤に溶解しておくほうが水洗処理が容易となるので好ましい。この目的のために使用する有機溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、クメン、エチルベンゼン、シメン、クロロベンゼンなどが好適に使用されるが、これら有機溶剤はジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、スルホランなどの極性溶剤とともに使用することもできる。特に、N-アルキルマレイミド化合物の製造工程において、上記のような有機溶剤が用いられる場合には、反応液をそのまま水洗処理に供することができるので特に好ましい。上記水洗処理はバッチ式でも半回分式でもよいが、連続式による短時間の効率のよい水洗処理を行うのが好ましい。具体的には、N-アルキルマレイミド化合物を含有する反応液である有機溶剤層と水層とを10~100℃の範囲で空塔または充填塔、もしくは段塔で連続的に0.1~60分間接触させることにより効率よく水可溶性成分を除去することができる。この水洗処理においては、N-アルキルマレイミド化合物は水との接触により溶解度分の水を容易に溶解してしまうため、これに続く溶剤分離処理において、この工程での負担は大きくなるが、溶解した水をできる限り留去する条件を設定しなければならない。上記反応液、すなわちN-アルキルマレイミド化合物、水および有機溶剤からなる混台液を溶剤分離工程に導入して、ここで有機溶剤および水を加熱により留去する。この溶剤分離工程は、前記水洗処理と同様に、バッチ式でも連続式でもよいが、連続式により、短時間に効率よく有機溶剤および水を留去するのが好ましい。この目的のためには、精留塔、液膜流下式濃縮器、薄膜蒸発器などが特に好適に使用される。かくして、水含量を0.5重量%以下に調整されたN-アルキルマレイミド化合物が得られる。N-アルキルマレイミド化合物の水含量はできるだけ少ないほうが好ましいが、実質的に0 ppm(検出不能)とするには極めて過酷な操作条件を必要とし、必然的に大幅なコストアップとなって経済的ではない。加熱溶融したN-アルキルマレイミド化合物の移送ないし貯蔵時の着色を防止するには、その防止効果、経済性なども考慮して、その水含量を0.5重量%以下とすればよく、特に0.5重量%~10 ppm(重量)の範囲にするのが好ましい。N-アルキルマレイミド化合物は吸湿性であるため大気中に放

(4)

特開平6-128223

5

6

置すると水分を吸収して水含量が増加し、その結果着色する場合もある。このため、N-アルキルマレイミド化合物の製品容器への充填に当たっては、水分の吸収を少なくするために乾燥不活性ガスあるいは空気で容器の空間部をシールしておくことも有効である。また、加熱溶解したN-アルキルマレイミド化合物は密閉容器中で輸送ないし貯蔵するのがよい。さらに、本発明者らの研究によれば、N-アルキルマレイミド化合物中に未反応原料である無水マレイン酸および/またはその反応中間体であるN-アルキルマレインアミド酸が含有されている場合、この酸成分により酸度が上がるにともなう水による加水分解が促進され、N-アルキルマレイミド化合物の着色速度が速くなり、特に無水マレイン酸およびN-アルキルマレインアミド酸の含量が各々1000 ppmを超えるとその影響が大きくなること、またN-アルキルマレイミド化合物の着色は未反応原料である第一アミン類によっても促進され、特にその含量が1000 ppmを超えるとその影響が大きくなることが判明した。このため、水が原因となる着色物質の生成を助長する無水マレイン酸、第一アミン類およびN-アルキルマレインアミド酸類はできるだけN-アルキルマレイミド化合物中に混入しないようにするのが好ましい。無水マレイン酸およびN-アルキルマレインアミド酸の含量はN-アルキルマレイミド化合物の精製工程において各々1000 ppm以下とするのが好ましい。また、第一アミン類の場合、原料としての無水マレイン酸と第一アミン類とのモル比が1に近い場合や、第一アミン類のほうか過剰である場合には、その残存量は多くなる。また、生成N-アルキルマレイミド化合物を含有した反応液の水洗処理において、N-アルキルマレイミド化合物が水

によって加水分解し、第一アミン類を生成してしまう場合もある。さらに、N-アルキルマレイミド化合物の製造、精製などの工程で原料第一アミン類から副生した不純物が熱により分解し、第一アミン類を再び遊離する場合もある。このため、例えば無水マレイン酸(M)と第一アミン類(A)とのモル比(M/A)を1以上にしてN-アルキルマレイミド化合物を製造し、第一アミン類の含量を1000 ppm以下とするのが好ましい。また、無水マレイン酸、N-アルキルマレインアミド酸および第一アミン類の含量を各々1000 ppm以下とするために、精製工程では連続式による短時間の効率のよい水洗処理を、また溶剤分離工程では、連続式により高温下での滞留時間を短くするなど各工程における諸条件を最適化するのが好ましい。

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

#### 実施例1

マレイミド化合物として表1に示す性状と組成とを有するN-イソプロピルマレイミド100gをステンレス製の容器(直径5cm、高さ10cmの円筒状容器)に密封して、温度を40℃に保ち、直射日光はあたらないようにした。貯蔵期間は1年間であり、この間3ヶ月毎に内容物を取り出し、その外観を観察した。結果を表1に示す。

#### 実施例2

実施例1において、マレイミド化合物として表1に示す性状と組成とを有するN-イソプロピルマレイミドを用いた以外は実施例1と同様にして貯蔵による外観変化を観察した。結果を表1に示す。

【表1】

(5)

特開平6-128223

実施例 1		実施例 2	
マレイミド化合物	N-イソプロピルマレイミド	N-イソプロピルマレイミド	
性状	性状	性状	
組成 (wt%)			
マレイミド	99.59	99.40	
水分	0.23	0.42	
アミン	0.05	0.05	
無水マレイニン酸	0.08	0.08	
N-アルキルマレイニン酸	0.05	0.05	
外観変化	無色透明	無色透明	
貯蔵前	同上	同上	
3ヶ月目	同上	同上	
6ヶ月目	同上	同上	
9ヶ月目	同上	同上	
12ヶ月目	同上	同上	
12ヶ月目のマレイミド純度 (wt%)	99.58	99.37	

## 比較例 1～3

実施例 1 において、マレイミド化合物として表 2 に示す性状と組成とを有する N-イソプロピルマレイミドを用いた以外は実施例 1 と同様にして貯蔵による外観変化を観察した。結果を表 2 に示す。いずれも水含量が 0.5

重量%を超えるため貯蔵により着色が生じた。また、水以外の不純物によっても着色が促進されることが分かる。

【表 2】

(6)

特開平6-128223

9

10

	比較例1	比較例2	比較例3
マレイミド化合物	N-イソプロピルマレイミド	N-イソプロピルマレイミド	N-イソプロピルマレイミド
性状	液状	液状	液状
組成 (wt%)			
マレイミド	99.27	99.16	98.90
水分	0.55	0.59	0.72
アミン	0.05	0.12	0.13
無水マレイン酸	0.08	0.08	0.12
N-アールキルマレイン アミド酸	0.05	0.05	0.13
外観変化			
貯蔵期			
3ヶ月目	無色透明 くすんだ淡黄色	無色透明 くすんだ淡黄色	無色透明 くすんだ黄色
6ヶ月目	くすんだ黄色	くすんだ黄色	全体的に黄茶色化
9ヶ月目	黄茶色化	全体的に黄茶色化	全体的に黄茶色化
12ヶ月目	同上	同上	同上
12ヶ月目のマレイミド 純度 (wt%)	99.02	99.64	98.15

## 実施例3

実施例1において、マレイミド化合物として表3に示す性状と組成とを有するN-tert-ブチルマレイミドを用いた以外は実施例1と同様にして貯蔵による外観変化を観察した。結果を表3に示す。

## 実施例4

実施例1において、マレイミド化合物として表3に示す性状と組成とを有するN-n-ブチルマレイミドを用いた以外は実施例1と同様にして貯蔵による外観変化を観察した。結果を表3に示す。

【表3】

(7)

特開平6-128223

実施例 3		実施例 4	
マレイミド化合物	N-tert-ブチルマレイミド		N-n-ブチルマレイミド
性状	性状	性状	
組成 (wt%)			
マレイミド	99.50		99.40
水分	0.36		0.40
アミン	0.07		0.06
無水マレイン酸	0.05		0.09
N-アルキルマレイン アミド酸	0.02		0.05
外観変化 貯蔵前	無色透明		無色透明
3ヶ月目	同上		同上
6ヶ月目	同上		同上
9ヶ月目	同上		同上
12ヶ月目	同上		同上
12ヶ月目のマレイミド 純度 (wt%)	99.50		99.37

## 比較例4～6

実施例1において、マレイミド化合物として表4に示す性状と組成とを有するN-tert-ブチルマレイミドとN-n-ブチルマレイミドを用いた以外は実施例1と同様にして貯蔵による外観変化を観察した。結果を表4

に示す。いずれもの含水量が0.5重量%を超えるため貯蔵により着色が生じた。また、水以外の不純物によって着色が促進されることが分かる。

【表4】

(8)

特開平6-128223

13

14

マレイミド化合物	比較例4		比較例5		比較例6	
	N-tert-ブチルマレイミド	液状	N-tert-ブチルマレイミド	液状	N-n-ブチルマレイミド	液状
組成 (wt%)						
マレイミド	99.99		99.16		99.17	
水分	0.53		0.53		0.63	
アミン	0.07		0.07		0.06	
無水マレイン酸	0.05		0.11		0.09	
N-アルキルマレイン アミド酸	0.02		0.13		0.05	
外観変化 貯蔵期 3ヶ月目 6ヶ月目 9ヶ月目 12ヶ月目	無色透明 くすんだ淡黄色 くすんだ黄色 黄茶色化 同上		無色透明 くすんだ淡黄色 くすんだ黄色 全体的に黄茶色化 同上		無色透明 くすんだ淡黄色 くすんだ黄色 黄茶色化 同上	
12ヶ月目のマレイミド 純度 (wt%)	99.02		98.64		98.82	

【発明の効果】本発明の方法によれば、N-アルキルマレイミド化合物の水含量を0.5重量%以下にすることにより着色を効果的に防止することができる。また、N-アルキルマレイミド化合物を加熱溶解して輸送ないし

貯蔵する際に、その水含量を0.5重量%以下にすることにより、着色を防止し、安全かつ簡単に輸送ないし貯蔵することが可能となる。